

Atty. Dkt. No. 023174-0106

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Naoya SATOH et al.
Title: COMPOSITION FOR POROUS
ORGANIC FILM
Appl. No.: 10/694,400
Filing Date: 10/28/2003
Examiner: Unassigned
Art Unit: 1762

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

- Japanese Patent Application No. 2002-319508 filed 11/1/2002.
- Japanese Patent Application No. 2003-180648 filed 6/25/2003.

Respectfully submitted,

Date: October 6, 2004

By Michael D. Kaminski

FOLEY & LARDNER LLP
Customer Number: 22428
Telephone: (202) 672-5490
Facsimile: (202) 672-5399

Michael D. Kaminski
Attorney for Applicant
Registration No. 32,904

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 0 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 9 5 0 8]

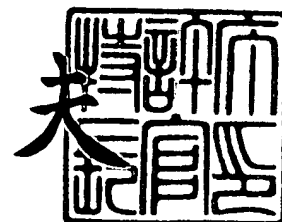
出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155001

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F299/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 佐藤 尚也

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 横田 明

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100119471

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 榎本 雅之

 【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質有機膜形成用組成物

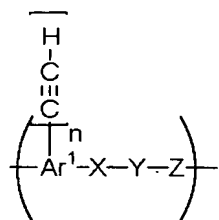
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A) 及び (B) を含有してなることを特徴とする多孔質有機膜形成用組成物。

(A) 下記式 (1) で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリマー、または、分子内に $-C \equiv CH$ 基を少なくとも 2 個有するモノマー。

(B) 熱蒸散性化合物および／または熱分解性化合物。



(式 (1) 中、 Ar^1 は、 $-C \equiv CH$ 基以外の基で置換されていてもよい芳香環を有する基を表わし、 X 、 Y 、 Z は、それぞれ独立に、直接結合、置換されていてもよい炭素数 1～20 の 2 価の飽和炭化水素基、 $-CR^1=CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、置換されていてもよい芳香環を有する 2 価の基、置換されていてもよい脂環式炭化水素環を有する 2 価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ または $-CONR^4-$ を表わし、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基、または置換されていてもよいアリール基を表わし、 n は 1 以上の整数を表わす。)

【請求項 2】

Y が、置換されていてもよい芳香環を有する 2 価の基である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

芳香族ポリマーが、ポリアリーレンエーテル誘導体である請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】

分子内に $-C \equiv CH$ 基を少なくとも 2 個有するモノマーが、芳香環を有するモノマーである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

熱分解性化合物が、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリオキシエチレン、またはポリオキシプロピレンである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

(A) の熱分解開始温度 T_a と、(B) の熱蒸散または熱分解の開始温度 T_b との関係が $T_a > T_b$ である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

(B) の分子量がポリスチレン換算平均重量分子量で 50000 以下である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の組成物を基板に塗布した後、400℃以下で加熱処理する工程を含むことを特徴とする多孔質有機膜形成方法。

【請求項 9】

酸素濃度 1%未満で加熱処理する請求項 8 記載の形成方法。

【請求項 10】

減圧下、不活性ガス雰囲気下、または真空下で加熱処理する請求項 9 記載の形成方法。

【請求項 11】

請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の形成方法で得られた多孔質有機絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質有機膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子材料において、半導体の高集積化、高速化、高性能化に伴って、配線間抵抗の増大や電気容量の増大による遅延時間が大きな問題となってきた。この遅延時間を減少させてデバイスをより高速化するためには、層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが必要であるので、低誘電率の絶縁膜を製造し得る材料の開発が進められている。

低誘電率絶縁膜の材料としては、例えば、分子内に2個以上のエチニル基を含有する芳香族化合物を触媒の存在下で酸化重合することにより得られる重合体からなる組成物が知られており（特許文献1参照）、該組成物から得られる絶縁膜は、比誘電率が2.7～2.9であり、十分満足できるレベルのものとは言えなかった。

【0003】

【特許文献1】

特開 2002-155233 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低誘電率の絶縁膜を製造し得る多孔質有機膜形成用組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題を解決し得る組成物について鋭意検討を重ねた結果、分子内に $-C\equiv CH$ 基を有する化合物と熱蒸散性化合物および／または熱分解性化合物とを含有してなる多孔質有機膜形成用組成物が、低誘電率の絶縁膜を製造し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

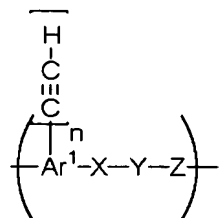
【0006】

即ち、本発明は、下記（A）及び（B）を含有してなることを特徴とする多孔質有機膜形成用組成物に係るものである。

（A）下記式（1）で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリマー、または、

分子内に $-C \equiv CH$ 基を少なくとも 2 個有するモノマー。

(B) 熱蒸散性化合物および／または熱分解性化合物。



(1)

(式 (1) 中、 Ar^1 は、 $-C \equiv CH$ 基以外の基で置換されていてもよい芳香環を有する基を表わし、 X 、 Y 、 Z は、それぞれ独立に、直接結合、置換されていてもよい炭素数 1～20 の 2 価の飽和炭化水素基、 $-CR^1=CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、置換されていてもよい芳香環を有する 2 価の基、置換されていてもよい脂環式炭化水素環を有する 2 価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ または $-CONR^4-$ を表わし、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基、または置換されていてもよいアリール基を表わし、 n は 1 以上の整数を表わす。)

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物は、下記 (A) 及び (B) を含有してなる。

(A) 上記式 (1) で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリマー、または、分子内に $-C \equiv CH$ 基を少なくとも 2 個有するモノマー。

(B) 熱蒸散性化合物および／または熱分解性化合物。

【0008】

式 (1) 中、 Ar^1 は、 $-C \equiv CH$ 基以外の基で置換されていてもよい芳香環を有する基を表わす。

芳香環を有する基としては、例えば、ベンゼン環、ジフェニル環、ナフタレン

環、アントラセン環、フルオレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環を有する基などが挙げられる。

—C≡CH 基以外の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、—C≡CH 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

置換基であるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

置換基であるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

置換基であるアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、2-メチルアリル基、ブタジエニル基等が挙げられる。

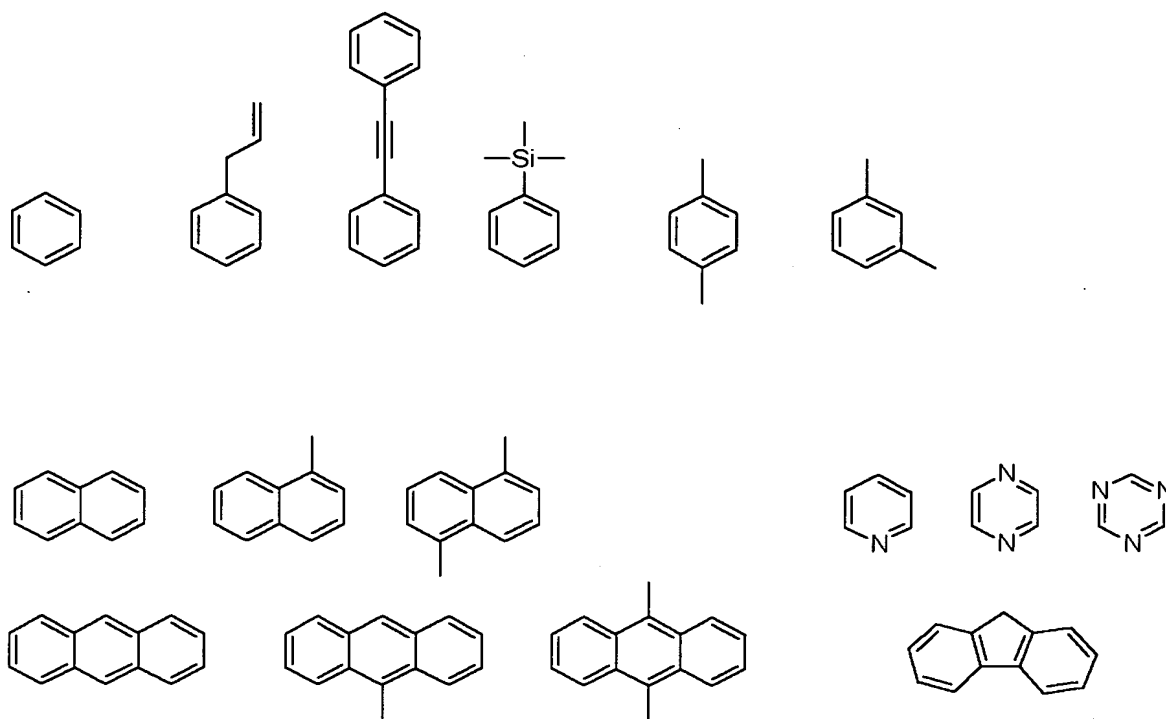
置換基である—C≡CH 基以外のアルキニル基としては、例えば、プロパルギル基、ブチニル基、ペンチニル基、ブタジイニル基、ヘプチニル基等が挙げられる。

置換基であるアリール基としては、例えば、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基等が挙げられる。

置換基であるトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルエチルシリル基等が挙げられる。

【0009】

Ar¹としては、例えば、下記に示す基などが挙げられる。



【0010】

X、Y、Zは、それぞれ独立に、直接結合、置換されていてもよい炭素数1～20の2価の飽和炭化水素基、 $-CR^1=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、置換されていてもよい芳香環を有する2価の基、置換されていてもよい脂環式炭化水素環を有する2価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ または $-CONR^4-$ を表わす。

炭素数1～20の2価の飽和炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。

炭素数1～20の2価の飽和炭化水素基の置換基としては、例えば、アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0011】

$-CR^1=CR^2-$ 、 $-NR^3-$ 及び $-CONR^4-$ の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子を表わすか、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基、または置換されていてもよいアリール基を表わす。

炭素数 1～20 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

炭素数 1～20 のアルキル基の置換基としては、例えば、アルコキシ基、アルケニル基、 $-C \equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

アルコキシ基、アルケニル基、 $-C \equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0012】

炭素数 1～20 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

炭素数 1～20 のアルコキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、 $-C \equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

アルキル基、アルケニル基、 $-C \equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0013】

炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などが挙げられる。

炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基の置換基としては、例えば、アルキル基、

アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、アリール基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0014】

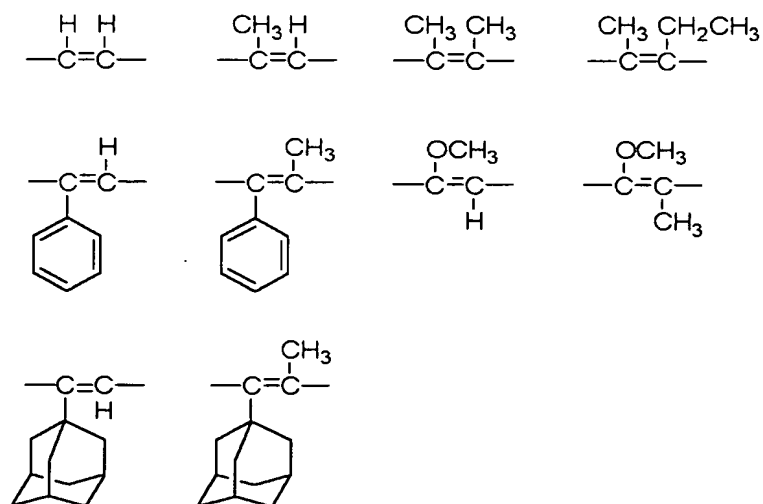
アリール基としては、例えば、フェニル基、ジフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フルオレニル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基などが挙げられる。

アリール基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基としては、前記と同じものが挙げられる。

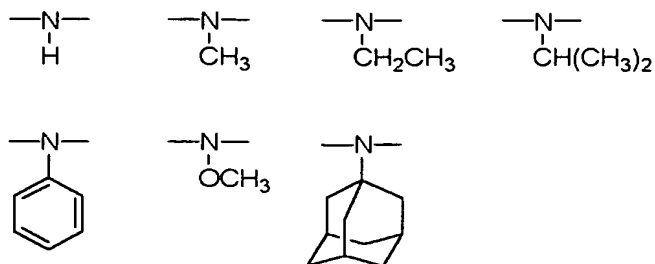
【0015】

$-CR^1=CR^2-$ としては、例えば、下記に示す基などが挙げられる。



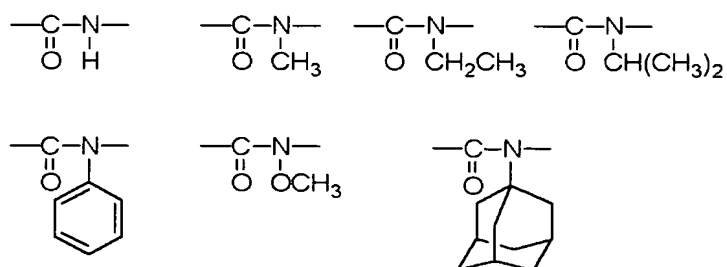
【0016】

—NR³—としては、例えば、下記に示す基などが挙げられる。



【0017】

—CONR⁴—としては、例えば、下記に示す基などが挙げられる。

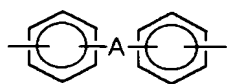


【0018】

芳香環を有する2価の基、脂環式炭化水素環を有する2価の基、としては、例えば、下記式(2)または下記式(3)で表わされる基などが挙げられる。



(2)



(3)

式(2)で示される芳香環を有する2価の基としては、例えば、ベンゼン環、

ジフェニル環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環を有する基などが挙げられる。

式(2)で示される脂環式炭化水素環を有する2価の基としては、例えば、シクロブチル環、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、アダマンチル環、ノルボルニル環などが挙げられる。

これらの置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基、ヒドロキシル基などが挙げられる。

アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-C\equiv CH$ 基以外のアルキニル基、置換基を有してもよいトリアルキルシリル基としては、前記と同じものが挙げられる。

【0019】

式(3)中、Aは、 $-CR^5R^6-$ 、 $-CR^7=CR^8-$ 、 $-C\equiv C-$ 、置換されていてもよい芳香環を有する2価の基、置換されてもよい脂環式炭化水素環を有する2価の基、 $-O-$ 、または $-CO-$ を表わす。

ここで、 $R^5\sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよい炭素数1~20のアルキル基、置換されていてもよい炭素数1~20のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数4~20の脂環式炭化水素基、または置換されていてもよいアリール基を表わす。

炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数4~20の脂環式炭化水素基、アリール基、およびこれらの置換基としては、前記と同じものが挙げられる。

$-CR^5R^6-$ としては、例えば、メチレン基、エチリデン基、*n*-プロピリデン基、イソプロピリデン基、ブチリデン基、イソブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基等が挙げられる。

$-CR^7=CR^8-$ としては、前記と同じものが挙げられる。

【0020】

式(2)または式(3)で表わされる基としては、例えば、ベンゼン環、ジフ

エニル環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環を有する 2 価の基などが挙げられる。

【0021】

耐熱性の観点から、前記式 (2) における Ar^2 がフェニレン基、ジフェニレン基、ナフチレン基であるもの、前記式 (3) における A が、 $-C \equiv C-$ 、フェニレン基、フルオニレン基であるものが好ましく、前記式 (3) における A が $-C \equiv C-$ 、フルオニレン基であるものがより好ましい。

【0022】

前記式 (1) で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリマーとしては、例えば、ポリフェニレン類、ポリイミド類、ポリアリーレンエーテル類、ポリアリーレンエーテルケトン類、ポリアリーレンエーテルスルホン類、ポリアリーレンエーテルアミド類などが挙げられ、ポリアリーレンエーテル類が好ましい。

特に、式 (1) において、X 及び Z が O で、Y が芳香環を有する 2 価の基であるポリアリーレンエーテル類が好ましく使用される。このように主鎖にエーテル結合を有するポリマーは、耐熱性、絶縁性（比誘電率 3.0 以下）、有機溶剤に対する溶解性等が優れているため好ましく使用される。

また、Y が前記式 (3) で表わされ、A が $-C \equiv C-$ 、またはフルオニレン基であるものは、さらに耐熱性に優れていることからより好ましく使用される。

【0023】

さらに、前記式 (1) の主鎖、側鎖または末端にエポキシ基、シアネート基、プロパギル基、アリル基、ビニル基、エチニル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基等の架橋性基を有していてもよい。

【0024】

式 (1) で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリマーのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC と記す）によるポリスチレン換算重量平均分子量は、50000 以下であることが好ましく、30000 以下であることがより好ましく、10000 以下であることがさらに好ましい。

該分子量が 50000 を超えると、溶剤に対する溶解性、基板への塗布性等を

ここで、芳香環を有する 2 価の基およびその置換基としては、前記と同じものが挙げられる。

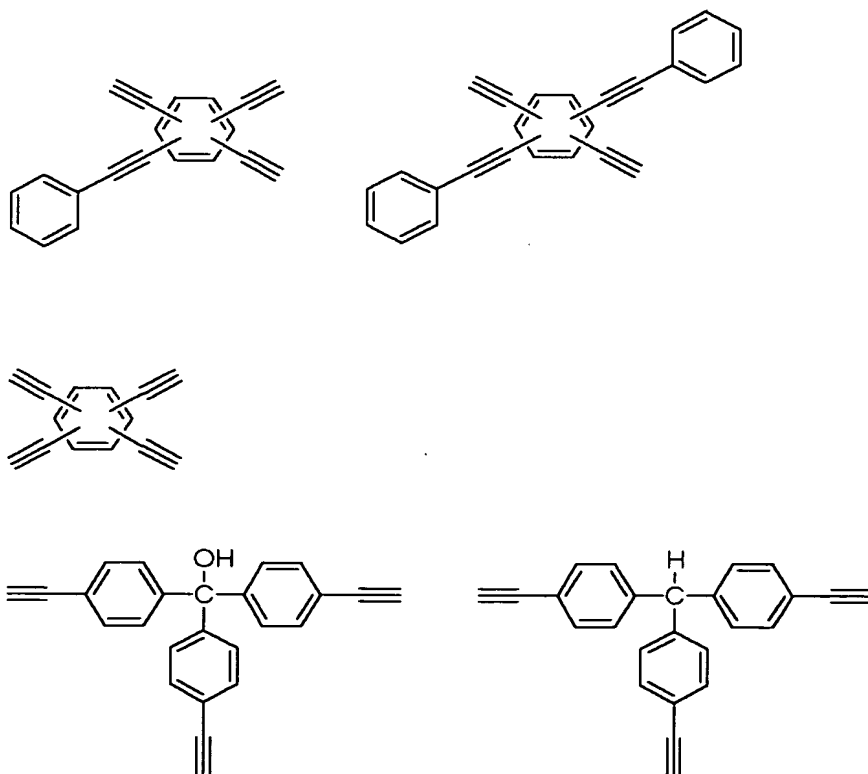
R¹³ は、水素原子を表わすか、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換されていてもよい炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基、置換されていてもよいアリール基、ヒドロキシル基を表わす。

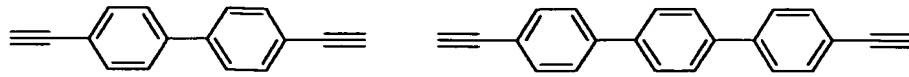
炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基、アリール基、およびこれらの置換基としては、前記と同じものが挙げられる。

a は、2 以上の整数を表わし、b₁、b₂、c₁～c₃、d₁～d₄ は、それぞれ独立に、0 以上の整数を表わし、b₁+b₂、c₁+c₂+c₃、d₁+d₂+d₃+d₄ は、2 以上の整数である。

【0027】

該モノマーの具体例としては、例えば、下記式で示されるモノマーなどが挙げられる。





【0028】

分子内に $-C\equiv CH$ 基を少なくとも2個有するモノマーのGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は、5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましく、1500以下であることがさらに好ましい。

該分子量が5000を超えると、分子内の $-C\equiv CH$ 基の割合が低下することにより、架橋密度が低下し、比誘電率の低下が十分でない傾向がある。

【0029】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物は、熱蒸散性化合物、熱分解性化合物、またはこれらの混合物を含有してなる。

(A) 芳香族ポリマー、または、分子内に $-C\equiv CH$ 基を少なくとも2個有するモノマーの架橋後の化合物の熱分解開始温度を T_a 、(B) 熱蒸散性化合物の熱蒸散開始温度または熱分解性化合物の熱分解開始温度を T_b とした時、 T_a と T_b とは、 $T_a > T_b$ の関係を満たすことが好ましい。

また、 T_a は $T_a > T_b$ の関係を満たし、かつ350℃を超える温度であることがより好ましく、400℃を超える温度であることがさらに好ましい。これは電子部品、特に半導体装置の製造工程における薄膜形成工程等において、通常、350℃以上、更には400℃以上の熱処理が好ましく実施され、本発明の多孔質有機膜は、該温度に対する耐熱性を有することが好ましいからである。

【0030】

ここで、 T_b とは、TG/DTA（示差熱、熱重量分析装置）により、窒素気流下、昇温速度10℃/分の条件において測定した5%重量減少時の温度である。 T_b は、 $T_a > T_b$ の関係を満たす前提で、300℃以下であることが好ましく、より好ましくは250℃以下、さらには好ましくは230℃以下である。また、 T_b は、200℃以上であることが好ましい。

T_b が300℃を超えると、絶縁膜形成終了温度において、熱蒸散性化合物の蒸散、または熱分解性化合物が完全に分解しないことがあり、その結果、空隙が形成できなくなる傾向があり、200℃未満では、(A)の架橋前に熱蒸散性化

合物の蒸散、または熱分解性化合物の分解が起こり、空隙が形成できなくなる傾向がある。

【0031】

熱蒸散性化合物としては、例えば、アダマンタン誘導体、ノルボルネン誘導体、ヒドロキシナフタレン誘導体、ヒドロキシアントラセン誘導体などが挙げられる。

また、熱分解性化合物としては、例えば、ポリスチレン誘導体、ポリオキシアルキレン誘導体、ポリアクリレート誘導体、ポリアルキレングリコール誘導体、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどが挙げられる。

これらの中で、ポリスチレン誘導体、ポリオキシアルキレン誘導体が好ましく使用される。

【0032】

ポリスチレン誘導体としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルキシレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリ α -メチルビニルトルエン、ポリ α -メチルビニルキシレン、ポリ α -エチルスチレン、ポリ α -エチルビニルトルエン、ポリ α -エチルビニルキシレンなどが挙げられる。

これらの中で、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ α -メチルスチレン、ポリ α -メチルビニルトルエンがより好ましく、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンがさらに好ましい。

また、ポリオキシアルキレン誘導体としては、例えば、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシイソプロピレンなどが挙げられ、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンが好ましく使用される。これらは分解後のモノマーが250℃以上の温度で蒸散可能であり、廃残を生じないため好適に用いられる。

【0033】

(B) 熱蒸散性化合物または熱分解性化合物は、2種以上のモノマー類を重合させた共重合体であってもよい。該共重合体としては、例えば、ポリオキシメチレン-ポリオキシエチレン共重合体、ポリオキシメチレン-ポリオキシプロピレ

ン共重合体、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体等のポリオキシアルキレン共重合体、スチレンーメタアクリレート共重合体などが挙げられる。

【0034】

熱蒸散性化合物または熱分解性化合物は、(A) 芳香族ポリマーまたはモノマーとの相溶性が良好に維持できる範囲で任意に選択することが可能であり、1 種または2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0035】

(B) 熱蒸散性化合物または熱分解性化合物のGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は、50000 以下であることが好ましく、30000 以下であることがより好ましく、10000 以下であることがさらに好ましい。

該分子量が50000 を超えると、形成される空隙が大きくなる傾向がある。

【0036】

本発明の組成物は、(A) および (B) を含有してなるが、さらに有機溶剤を配合して塗布液としてもよい。

該有機溶剤としては、(A) および (B) を溶解可能なものであれば特に限定されない。具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、3-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等のエステル系溶剤、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、アニソール、フェネトール、ベラトロール、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、ベンゼン、トルエン、メシチレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、ペン

タン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤などが挙げられ、これらは工業的に入手が容易であるため好適に使用される。

【0037】

これらの有機溶剤は、(A) および (B) の溶解性、塗布液自体の塗布性が良好に維持できる範囲で任意に選択することが可能であり、1種または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0038】

該有機溶剤を配合した塗布液として用いる場合、多孔質有機膜形成用塗布液の全固形分濃度、すなわち、 $\left[\left((A) \text{ 配合量} + (B) \text{ 配合量} \right) / \left((A) \text{ 配合量} + (B) \text{ 配合量} + \text{有機溶剤配合量} \right) \right] \times 100$ は、5～30%であることが好ましい。該濃度は、塗布膜の膜厚や段差埋め込み性改良等の目的に応じて適宜調整することができる。

【0039】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物中の (A) 配合量と (B) 配合量との重量比は、99:1～1:99であることが好ましく、より好ましくは95:5～30:70であり、さらに好ましくは95:5～50:50である。

(A) 重量比が1未満では、架橋温度が低下せず、架橋前に熱蒸散性化合物の蒸散、または、熱分解性化合物の分解が起こり、さらには架橋密度が低下するため、形成される空隙が少なくなり、十分に比誘電率が低下しない傾向があり、(B) 重量比が99を超えると、(A) と (B) との相溶性が悪化し、形成される空隙が大きくなる傾向がある。

【0040】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物および塗布液には、さらに添加剤を配合してもよい。

該添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤、界面活性剤、整泡剤、有機過酸化物等の触媒などが挙げられる。

カップリング剤は基板との密着性を向上させるため、界面活性剤は塗布性または多孔質時の安定化のために、有機過酸化物等の触媒は (A) の架橋温度を低下

させるためにそれぞれ配合してもよい。

【0041】

また、本発明の多孔質有機膜形成用組成物および塗布液には、さらに分子内に架橋性を有する芳香族ポリマーを配合してもよい。

分子内に架橋性を有する芳香族ポリマーは、例えば、(A)と(B)との相溶性、多孔質時の絶縁膜の平坦性等の向上、絶縁膜の膜厚の調節などの目的で配合してもよい。

【0042】

分子内に架橋性を有する芳香族ポリマーとしては、分子内に架橋性を一つ以上有していれば特に限定はされないが、例えば、ポリフェニレン類、ポリイミド類、ポリアリーレンエーテル類、ポリアリーレンエーテルケトン類、ポリアリーレンエーテルスルホン類、ポリアリーレンエーテルアミド類等が挙げられる。特に、エーテル結合を主鎖に有するポリマーが耐熱性、絶縁性、溶剤に対する溶解性等が優れているため好ましく使用され、中でもポリアリーレンエーテル類が比誘電率3.0以下であるためより好ましく使用される。

【0043】

分子内に架橋性を有する芳香族ポリマーは、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体であってもよく、側鎖または末端基に他のポリマーを結合させたグラフト共重合体やブロック共重合体であってもよい。

架橋性を有する基は、側鎖または末端基にあってもよい。

架橋性を有する基としては、シアネート基、プロパギル基、アリル基、ビニル基、エチニル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基などの架橋性を挙げることができる。

【0044】

分子内に架橋性を有する芳香族ポリマーのGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は、10000以下であることが好ましく、より好ましくは5000以下であり、さらに好ましくは3000以下である。

【0045】

多孔質有機膜は、本発明の多孔質有機膜形成用組成物を基板に塗布した後、架

橋反応に次いで、 T_b 以上 T_a 以下の温度で加熱処理を行なうことにより、空隙を発生させることにより形成することができる。

加熱処理の温度は、 400°C 以下であることが好ましい。 400°C 以下で加熱することにより、(A)の分解を抑制することができる傾向がある。

【0046】

基板としては、例えば、ガラス、石英、金属、セラミック、シリコン、GaAs、 SiO_2 、 SiN 、 SiC などの基板が挙げられる。

塗布の方法としては、例えば、スピンコーティング、ローラーコーティング、ディップコーティング、スプレー法などが挙げられる。

基板に塗布された塗布液は、(A)の架橋反応に次いで、 400°C 以下、即ち、 T_b 以上 T_a 未満の温度で(B)で形成される相を熱蒸散または熱分解して、好ましくは孔径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の空隙を発生させることにより多孔質化させる。

また、 T_b と T_a の間の任意の温度で一定時間、保持してもよい。

T_b 以上 T_a 未満の温度は、 250°C 以上 400°C 以下であることが好ましく、 300°C 以上 380°C 以下であることがより好ましく、 350°C 以上 370°C 以下であることがさらに好ましい。

また、(A)を架橋せしめる方法としては、例えば、加熱処理法、紫外線照射法等が挙げられる。

加熱方法としては、例えば、オープン、ホットプレート、ファーンズ炉などを使用する方法、RTP（ランプ加熱ヒーター）等によるキセノンランプを使用した光照射加熱などが挙げられる。

【0047】

加熱処理は、酸素濃度1%未満の雰囲気で行うことが好ましく、酸素濃度10ppm未満の雰囲気で行うことがより好ましい。

酸素濃度1%未満の雰囲気としては、例えば、減圧雰囲気、不活性ガス雰囲気、または真空下などを挙げることができる。

減圧雰囲気は、 $1\sim 20\text{Pa}$ 程度であることが好ましい。

不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン等が挙げられる。

【0048】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物を用いて得られる多孔質有機膜は、比較的低温で架橋可能であることから、短時間で容易に製造することが可能である。

該多孔質有機膜は低誘電率であり、耐熱性、耐薬品性に優れていることから、半導体などの電子材料用の絶縁膜として好適に使用される。

【0049】

【実施例】

以下に、本発明を実施例に基いて更に詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

【0050】

製造例 1

芳香族ポリマー A 1 の合成

500 mL 四つ口フラスコに 9, 9-ビス (4-ジヒドロキシフェニル) フルオレン (9.6 g)、1-(トリメチルシリルエチニル)-2, 4-ジフルオロベンゼン (5.4 g)、炭酸カリウム (10.4 g)、ジメチルスルホキシド (150 g)、トルエン (80 g) を投入し、その後、120℃で 12 hr、130℃で 2 hr、150℃で 4 hr と反応を行った。その後、反応溶液をメタノール／酢酸溶液に加え、生成物を析出させた。析出した樹脂をろ過後、メタノール、水で洗浄、乾燥し樹脂を得た。該 C≡C 結合含有芳香族ポリエーテル樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約 7600 であり、¹H NMR スペクトルから、トリメチルシリル基が脱離して HC≡C 基となっていることが支持された。これを芳香族ポリマー A 1 とする。

【0051】

製造例 2

化合物 A 2 の合成

500 mL 4つ口フラスコに 1, 2, 4, 5-テトラブロモベンゼン (19.7 g) をトリエチルアミン (250 g)、Cu (I) I (1.1 g) とともにそのまま仕込み、Ar 気流下で 1 hr 放置した。Pd(0)(TPP)₄ (3.3 g)、トリメチルシリルアセチレン (10.8 g)、フェニルアセチレン (11.3 g) を投入し、80℃で 6 hr 保温攪拌を行なった後、室温／終夜攪拌を行なった

ろ過を行ない、液層を溶媒留去後、トルエン溶媒によりカラム処理を行ない、濃縮により結晶を得た。この結晶にメタノール 100 g、トルエン 50 g を加え溶解し、さらに炭酸カリウム (41.5 g) を加えて終夜攪拌を行なった。酢酸により中和を行ない、水洗を行なった後、濃縮して目的物を得た。これを化合物 A2 とする。

【0052】

製造例 3

化合物 A3 の合成

500 mL 4 口フラスコに 9, 9-ビス (4-ジヒドロキシフェニル) フルオレン (28.0 g)、1- (フェニルエチニル) -3, 5-ジフルオロベンゼン (15.2 g)、 K_2CO_3 (29.6 g)、ジメチルスルホキシド (429 g)、トルエン (229 g) を投入し、還流脱水を行った後、180℃で 4 h r 反応を行った。その後、反応溶液をメタノール/酢酸溶液に加え、生成物を析出させた。析出した樹脂をろ過後、メタノール、水で洗浄、乾燥し樹脂を得た。該 $C \equiv C$ 結合含有芳香族ポリエーテル樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約 8500 であり、これを化合物 A3 とする。

【0053】

製造例 4

化合物 A4 の合成

500 mL 4 口フラスコに 2, 4-ジブロモフェノール (25.2 g、0.1 mol)、ジフルオロベンゾフェノン (10.9 g、0.05 mol)、炭酸カリウム (20.7 g、0.15 mol)、ジメチルスルホキシド 150 g、トルエン 80 g を仕込み、 N_2 気流下で 150℃/6 h r 加熱攪拌を行なった。反応マスにトルエンを加え水洗を行ない、溶媒留去により樹脂状物質を得た。得られた樹脂 (17.0 g、0.025 mol) を 500 mL 4 口フラスコに、トリエチルアミン 200 g、 $Cu(I)I$ (0.6 g、0.003 mol) とともにそのまま仕込み、 Ar 気流下で 1 h r 放置した。 $Pd(0)(TPP)_4$ (1.7 g、0.0015 mol)、エチニルベンゼン (12.4 g、0.12 mol) を投入し、80℃/6 h r 保温攪拌を行なった後、室温/終夜攪拌を行なった。ろ過

を行ない、液層を溶媒留去後、トルエン溶媒によりカラム処理を行ない、濃縮により目的物を得た。これを化合物 A 4 とする。

【0054】

製造例 5

熱分解性化合物 B の合成

窒素置換した 2 L のフラスコに、 α -メチルスチレン (284 g)、ジクロロメタン (284 g)、ヘキサン (852 g) を仕込み、 -60°C に冷却した。次いで濃硫酸 (24 g) を仕込んだ。 -60°C で 1 時間保温した後、メタノール (24 g) を仕込み、反応を停止させた。室温まで昇温し、ジクロロメタン (353 g) で希釈した後、水洗した。分液した後、得られた樹脂溶液を (6000 g) のメタノールに滴下し、樹脂を沈殿させ、ろ過して取り出した。(205 g) 該樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は約 4600 であった。これを熱分解性化合物 B とする。

【0055】

塗布液の調整

実施例 1～2、比較例 1～6 に用いる溶液 (塗布液 1～8) の調整

塗布液 1

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 と製造例 5 で得られた熱分解性化合物 B を 65 : 35 で混合したものをアニソールで全固形分 15 重量% になるように調整した。さらに調製された溶液を、 $0.1\ \mu\text{m}$ PTFE フィルターで公知の方法により濾過し、塗布液を調製した。

塗布液 2

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 の代わりに製造例 2 で得られた化合物 A 2 を用いた以外は塗布液 1 に準拠して塗布液を調整した。

塗布液 3

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 をアニソールで固形分 10 重量% になるように調整した。さらに調製された溶液を、 $0.1\ \mu\text{m}$ PTFE フィルターで公知の方法により濾過し、塗布液を調製した。

塗布液 4

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 の代わりに製造例 2 で得られた化合物 A 2 を用いた以外は塗布液 3 に準拠して塗布液を調整した。

塗布液 5

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 の代わりに製造例 3 で得られた化合物 A 3 を用いた以外は塗布液 3 に準拠して塗布液を調整した。

塗布液 6

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 の代わりに製造例 4 で得られた化合物 A 4 を用いた以外は塗布液 3 に準拠して塗布液を調整した。

塗布液 7

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 の代わりに製造例 3 で得られた化合物 A 3 を用いた以外は塗布液 1 に準拠して塗布液を調整した。

塗布液 8

製造例 1 で得られた芳香族ポリマー A 1 の代わりに製造例 4 で得られた化合物 A 4 を用いた以外は塗布液 1 に準拠して塗布液を調整した。

【0056】

実施例 1

調製された塗布液 1 を、4 インチシリコンウェハー上に約 1 ml 滴下した。その後、このウェハーを 500 rpm で 3 秒間スピンさせてから、2000 rpm の速度で 15 秒間スピンさせた。コーティングしたウェハーを 150℃ で 1 分間焼き付けた。次いで、その焼き付けたウェハーを炉内で、窒素雰囲気中、400℃/30 分保持することにより硬化させ、熱分解素子を分解させた。得られた硬化膜の比誘電率は、水銀プローブ法で、動作周波数 1 MHz の C-V 測定（エス・エス・エム社製、SSM495 型）を用い測定した。結果を表 1 に示す。

【0057】

実施例 2

調製された塗布液 1 の代わりに塗布液 2 を用いた以外は実施例 1 に準拠して塗布膜を製造し、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0058】

比較例 1

調製された塗布液 1 の代わりに塗布液 3 を用いた以外は実施例 1 に準拠して塗布膜を製造し、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0059】

比較例 2

調製された塗布液 1 の代わりに塗布液 4 を用いた以外は実施例 1 に準拠して塗布膜を製造し、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0060】

比較例 3

調製された塗布液 1 の代わりに塗布液 5 を用いた以外は実施例 1 に準拠して塗布膜を製造し、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0061】

比較例 4

調製された塗布液 1 の代わりに塗布液 6 を用いた以外は実施例 1 に準拠して塗布膜を製造し、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0062】

比較例 5

調製された塗布液 1 の代わりに塗布液 7 を用いた以外は実施例 1 に準拠して塗布膜を製造し、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0063】

比較例 6

調製された塗布液 1 の代わりに塗布液 8 を用いた以外は実施例 1 に準拠して塗布膜を製造し、比誘電率を測定した。結果を表 1 に示す。

【0064】

【表 1】

	塗布液	A	B	有機溶剤	A : B	k 値 (1 MHz)
実施例 1	塗布液 1	A 1	B	アニソール	65 : 35	2.35
実施例 2	塗布液 2	A 2	B	アニソール	65 : 35	1.67
比較例 1	塗布液 3	A 1	—	アニソール	100 : 0	3.05
比較例 2	塗布液 4	A 2	—	アニソール	100 : 0	3.20
比較例 3	塗布液 5	A 3	—	アニソール	100 : 0	2.83
比較例 4	塗布液 6	A 4	—	アニソール	100 : 0	2.92
比較例 5	塗布液 5	A 3	B	アニソール	65 : 35	2.80
比較例 6	塗布液 6	A 4	B	アニソール	65 : 35	2.90

【0065】

実施例 1～2 の硬化膜の比誘電率は、1.6～2.4 であり、熱分解性化合物を配合しない比較例 1～4 や、 $-C\equiv CH$ 基を有しない化合物に熱分解性化合物を配合する比較例 5～6 に比べて、誘電率が大幅に低くなる。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、低誘電率の絶縁膜を製造し得る多孔質有機膜形成用組成物を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

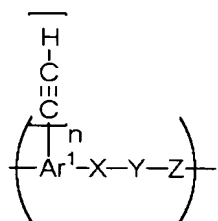
低誘電率の絶縁膜を製造し得る多孔質有機膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】

下記 (A) 及び (B) を含有してなることを特徴とする多孔質有機膜形成用組成物。

(A) 繰り返し単位 (1) を有する芳香族ポリマー、または、分子内に $-C \equiv CH$ 基を少なくとも 2 個有するモノマー。

(B) 熱蒸散性化合物および／または熱分解性化合物。



(1)

(Ar¹ は芳香環を有する基を表わし、X、Y、Z は、直接結合、2 価の飽和炭化水素基、 $-CR^1=CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、芳香環を有する 2 価の基、脂環式炭化水素環を有する 2 価の基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ または $-CONR^4-$ を表わし、R¹～R⁴ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、脂環式炭化水素基、またはアリール基を表わし、n は 1 以上の整数を表わす。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 9 5 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社